



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사 학위논문

**Magnetic Nanofiber with Shape Memory  
Properties by Coaxial Electrospinning of  
Core/Sheath Structure**

동축 전기방사를 이용한 Core/Sheath 구조의 자성  
나노섬유 제조 및 형상 기억 특성 평가

2013 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

최 원 석

**Magnetic Nanofiber with Shape Memory**  
**Properties by Coaxial Electrospinning of**  
**Core/Sheath Structure**

동축 전기방사를 이용한 Core/Sheath 구조의 자성  
나노섬유 제조 및 형상 기억 특성 평가

지도 교수 강태진

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함  
2013 년 2월

서울대학교 대학원  
재료공학부  
최 원 석

최원석의 공학석사 학위논문을 인준함  
2013 년 2월

위 원 장 \_\_\_\_\_ (인)

부위원장 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ (인)

# ABSTRACT

본 연구에서는 동축 전기방사 방법을 통해, 자기장에 반응하여 물성이 향상되고, 열에 반응하여 형상기억성질을 보이는 이중 구조(core/sheath)의 웹을 제작하였다.

Core로는 N,N-dimethylformamide(DMF)와 tetrahydrofuran(THF)를 혼합한 용매에 폴리우레탄을 녹인 용액에, 오일 기반의 magnetorheological fluid(MRF)인 EFH-1을 혼합해서 사용하였다. THF는 DMF에 비해서 폴리우레탄을 녹이는 성능이 뛰어나지만 방사과정에서 증발이 원활하게 일어나지 않는다. 이를 보완하기 위해 DMF와 THF를 혼합하여 사용하였다. Sheath 물질로는 DMF와 THF를 혼합한 용매에 폴리우레탄만을 녹여 만든 용액을 사용하였다.

Core 물질의 경우, 15 wt% 폴리우레탄용액과 MRF의 비율이 10 wt%, 20 wt%인 sample이 방사에 가장 적합하였고, sheath 물질은 DMF와 THF의 비율이 5:5에서 6:4 사이인 경우가 가장 방사에 적합하였다. Sheath 물질인 폴리우레탄용액은 농도가 14 wt%에서 22 wt%까지 방사 가능했는데, 그 중에서도 17 wt%일 경우에 가장 방사에 적합하였다.

이렇게 만들어진 이중 구조의 web은 scanning electron microscope(SEM)과 transmission electron microscope(TEM)을 통해 안정적인 core/sheath 구조를 가짐을 확인할 수 있었고, dynamic mechanical analyzer(DMA)를 통해 열에 의한 형상기억 성질을, 그리고 전자석을 이용한 universal testing machine(UTM)과 atomic force microscope(AFM)을 이용해

자기장에 의한 물성의 향상을 확인할 수 있었다.

**주요어 : shape memory polyurethane(SMPU), magnetorheological fluid(MRF), coaxial electrospinning.**

**학   번 : 2011-20674**

# CONTENTS

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>i</b>
<b>CONTENTS .....</b>	<b>iii</b>
<b>LIST OF FIGURES .....</b>	<b>v</b>
<b>LIST OF TABLES.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Literature Review .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Nanoparticles.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Electrospinning .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Magnetorheological fluid.....</b>	<b>8</b>
<b>2.4. Shape memory polyurethane .....</b>	<b>10</b>
<b>2.5. Nanoindentation.....</b>	<b>12</b>
<b>3. Experimental.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1. Materials .....</b>	<b>13</b>
<b>3.2. Preparation of electrospinning solution .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1. Blended type I(BF) .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.2. Blended type II(BM) .....</b>	<b>16</b>
<b>3.3. Electrospinning condition.....</b>	<b>18</b>
<b>3.4. Characterization .....</b>	<b>20</b>

3.4.1. Morphology and mechanical properties .....	20
3.4.2. Rheological properties .....	21
3.4.3. Nanoindentation .....	21
3.4.4. Shape recovery properties.....	23
4.1. Rheological properties .....	24
4.1.1. Blend type I.....	24
4.1.2. Blend type II.....	27
4.2. Morphology .....	30
4.2.1. Blend type I.....	30
4.2.2. Blend type II.....	33
4.2.3. Core-sheath type.....	36
4.3. Shape recovery properties .....	38
4.4. Mechanical properties.....	40
5. Conclusions .....	43
6. References.....	45

# LIST OF FIGURES

**Figure 2.1 Theoretical domain calculations for magnetite.**

**Figure 2.2 Structure of SD and MD.**

**Figure 2.3 SD and MD grain as characterized by hysteresis loops.**

**Figure 2.4 A schematic diagram of electrospinning.**

**Figure 2.5 MRF with magnetic field.**

**Figure 2.6 Images of magnetite in MRF with and without magnetic field.**

**Figure 2.7 Change of MRF's viscosity caused by magnetic field.**

**Figure 2.8 Polyurethane synthesis, in the urethane groups — NH-(C=O)-O- link the molecular units.**

**Figure 2.9 A schematic representation of the shape-memory effect**

**Figure 2.10 The load-displacement curve resulted by nanoindentation.**

**Figure 3.1 Schematic of preparation procedures of BF**

**Figure 3.2 Schematic of preparation procedures of BM**

**Figure 3.3 Schematic of preparation procedures of CS**

**Figure 3.4 A schematic diagram of coaxial electrospinning.**

**Figure 3.5 Image of UTM with solenoid.**

**Figure 3.6 A schematic of nanoindentation.**

**Figure 4.1 Shear rate-viscosity curves of (a) BF-1 (b) BF-2 (c) BF-3.**

**Figure 4.2 Shear rate-viscosity curves of (a) BM-1 (b) BM-2 (c) BM-3.**

**Figure 4.3 SEM(left side) and TEM images(right side)  
top : BF-1, middle : BF-2, and bottom : BF-3.**

**Figure 4.4 SEM(left side) and TEM images(right side)**



**top : BM-1, middle : BM-2, and bottom : BM-3.**

**Figure 4.5 SEM(left side) and TEM images(right side)**

**top : CS-1, middle : CS-2, and bottom : CS-3.**

**Figure 4.6 Strain-stress curves resulted by DMA.**

**Figure 4.7 Strain-stress curves of BF.**

**Figure 4.8 Strain-stress curves of BM.**

**Figure 4.9 Strain-stress curves of CS.**

## **LIST OF TABLES**

**Table 3.1 Specifications of EFH-1.**

**Table 3.2 Specifications of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .**

**Table 3.3 Electrospinning condition of blend type(I,II).**

**Table 3.4 Electrospinning condition of core-sheath type.**

**Table 4.1 Shape recovery rate of sample.**

# 1. Introduction

Magneto rheological fluids(이하 MRF)는 마이크론 크기의 magnetically polarizable 입자를 가진 non-colloidal suspensions으로써, 1948년 US National Bureau of Standards의 Jacob Rabinow에 의해 처음으로 소개되었다. MRF는 외부의 자기장이 주어졌을 때 마이크로 사이즈의 마그네타이트가 순간적으로 자기장의 방향으로 정렬하며 유체의 유변학적 및 물리화적인 성질들이 변하게 되는 현상을 보인다. 이러한 특성 때문에 매우 다양한 분야에서의 응용이 시도되고 있다 [1-7].

MRF는 마그네타이트를 술폰산을 이용하여 물에 분산시킨 water-based와 올레산을 이용하여 오일에 분산시킨 oil-based로 나뉜다. Oil-based MRF보다 water-based MRF가 다루기 쉽지만, 안정성이나 application의 적합성 등의 이유로 oil-based가 많이 쓰이고 있다.

Shape memory polyurethane(이하 SMPU)는 외부의 자극에 의해 변형을 한 후 특정 조건 하에서 다시 이전의 형태를 회복하는 성질을 지닌 물질이다 [8-11]. 폴리우레탄은 알코올기의 -OH(soft segments)와 아이소사이안산기의 -NCO(hard segments)가 우레탄결합을 이루면서 만들어지는 고분자인데, 위 두 개의 segments를 어떻게 설정하느냐에 따라 다양한 특성을 나타낸다. 본 연구에서 사용한 SMPU는 외부 열에 의해 반응하도록 제작되었다. 이 폴리우레탄은 유리전이온도에서 형태를 고정시키고 이보다 낮은 온도에서 변형을 시킨 후, 다시 유리전이온도 이상의 열을 받으면 원래의 형태를 회복하는 특성을 보인다. 이 외에도 stress, magnetic fields, electric fields, pH values, UV light,

그리고 water에 반응하는 등 다양한 폴리우레탄이 존재한다 [12, 13].

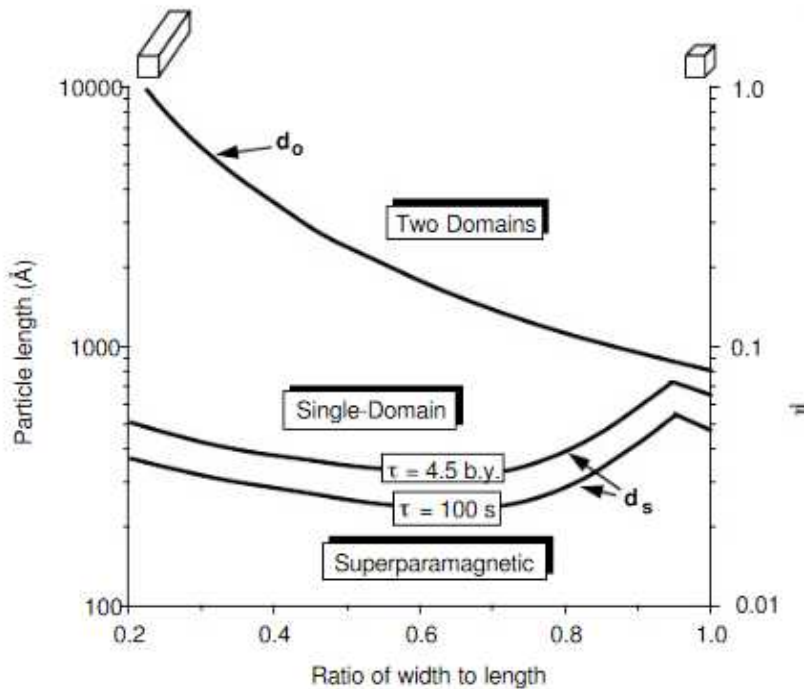
SMPU는 형상기억성질을 가지는 금속에 비해 쉬운 공정, 낮은 밀도, 높은 회복율 등의 이점을 가지고 있으며, 이에 차세대 smart materials로써 다양한 연구가 진행되고 있다 [14-16].

본 연구에서는 동축전기방사법을 이용해 core(MR)/sheath (shape recovery)의 이중구조를 가지는 웹을 제작했다. Core에 MRF만을 넣을 경우 방사 과정에서 sheath의 폴리우레탄과 소량 혼합되어 명확한 이중구조가 나오지 않는 문제가 있었다. 이를 해결하기 위해 MRF를 미리 일정 비율의 폴리우레탄과 충분히 혼합하여 core로 사용하였고, sheath는 다른 농도의 폴리우레탄을 사용하여 선명한 이중 구조의 웹을 제작하였다. 완성된 웹은, TEM과 SEM을 통해 구조를 관찰하였고, universal testing machine(UTM)과 dynamic mechanical analyzer(DMA)등을 이용해 열과 자기장에 대해 반응을 측정하였다.

## 2. Literature Review

### 2.1. Nanoparticles

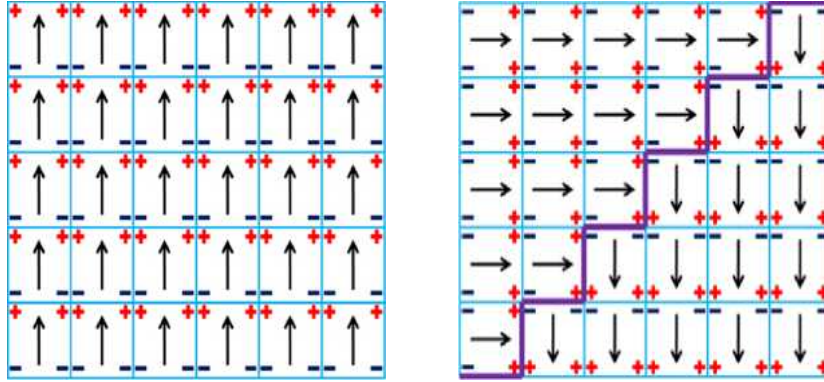
Nanoparticles(나노입자)는 콜로이드 상으로 고르게 분산돼 있는 나노미터 단위의 표면적을 가진 입자들을 의미한다. 이것들은 bio sensor, fluorescence of display, ultra-density storage, photo voltaic cell 등의 분야에서 아주 중요한 물질로 사용되고 있다.



**Figure 2.1 Theoretical domain calculations for magnetite.**

나노입자는 활용법이 매우 다양하기 때문에, 원하는 효과를 얻기 위해선 상황에 알맞게 구성해서 사용해야 한다. 최근에는 많은 종류의 나노입자 중에서 자성나노입자가 많은 관심을 받으며

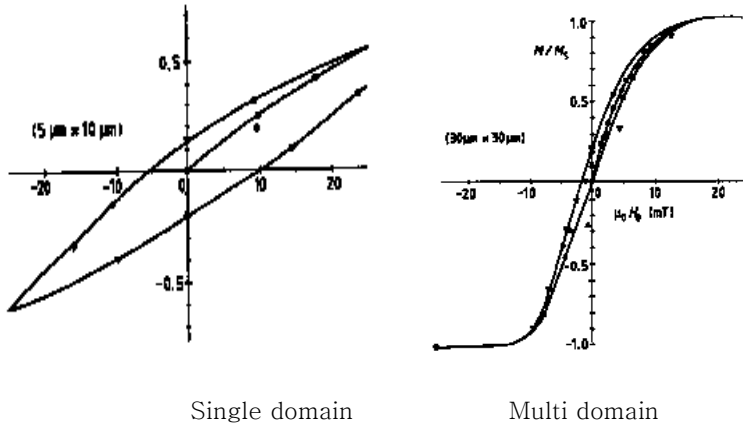
magnetic fluids, catalysis, biotechnology, magnetic resonance imaging, data storage, 그리고 environmental remediation 등의 분야에서 활발히 연구되고 있다.



**Figure 2.2 Structure of SD and MD.**

Large magnetic particles(  $> 80$  nm)은 그 내부가 domain walls에 의해서 regions of uniform magnetization들이 분리된 multi domain structure를 이루고 있다.

여기서 domain walls의 formation은 magneto-static energy의 밸런스를 맞추는 과정에 발생하는데, 이 magneto-static energy는 domain-wall energy를 보내는 material의 volume과 domains 사이의 interfacial area에 비례해서 증가한다. 즉, 만약에 sample size가 감소된다면 critical volume이 감소되면서 domain wall을 만들기 위해서 single-domain state가 external magneto-static energy를 support 하는 것보다 더욱 많은 energy를 소모하게 된다.



**Figure 2.3 SD and MD grain as characterized by hysteresis loops.**

자성나노입자는 mechanical sealing method나 MEMS 또는 NEMS의 magnetic core material로써 자주 사용된다. 또한 나노입자의 정렬 기술이 개발됨에 따라 data record나 storage로 사용이 가능할 것이라고 제안되었고, energy conversion과 control devices로 사용이 가능할 것이라는 보고도 있다.

한편, 나노입자의 정렬 기술과는 다르게 입자의 표면적을 다루는 방법은 이미 chemistry field에서 다양하게 사용 중이다. Catalyst technique가 많이 사용되고 있는데 최근에는 catalyst의 비용을 절감하기 위해 recycle problem에 초점을 맞춰서 연구들이 진행되고 있다.

또 최근에는, semiconductor의 crystal의 원자가 자성나노입자로 치환된 magnetic semiconductor가 합성되었다고 한다. 이것은 spintronics technology의 핵심적인 core device로써의 사용가능성이 대두되고 있다.

## 2.2. Electrospinning

1795년 Bose는 표면장력에 의해 모세관 끝에 매달려있는 물방울에 고전압을 부여할 때 물방울 표면에서 미세 필라멘트가 방출되는 현상을 발견하였다. 1914년 Zeleny는 고전기장하에서 액체방울이 불안정해져 cone을 형성하게 되고, 임계 전압이상에서는 방울의 여러 곳에서 sparying되는 현상을 발견하였다.

이러한 정전 스프레이는 좁은 크기 분포의 sub-micron 방울로 이루어진 에어로졸을 얻을 수 있으므로 학술적으로 그리고 산업적으로 많은 관심의 대상이 되어 왔으며, 이 공정에 대하여 많은 연구가 이루어졌다.

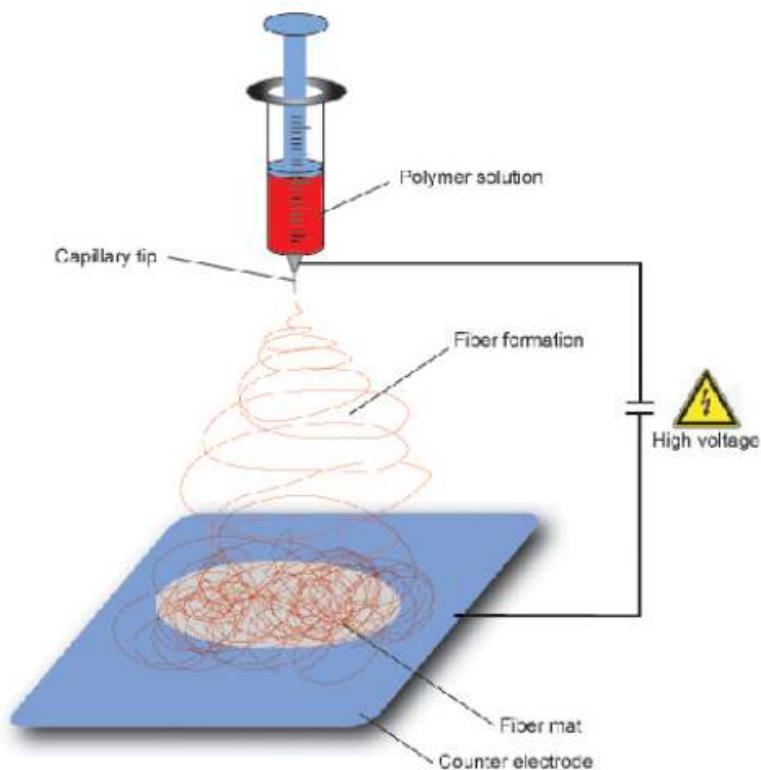
충분한 점도(약 1~200 poise)를 지닌 고분자 용액이나 용융체가 정전기력을 부여받을 때 섬유가 형성되는 현상은 100년 전부터 알려져 왔다. Electrospinning method는 새로운 기술이 아닐지라도 최근 과학 기술계 전반에 걸쳐 큰 이슈가 되고 있는 nano-technology의 대두와 함께 수nm ~ 수 $\mu$ m의 fiber를 제조할 수 있는 방법으로 매우 큰 관심을 모으고 있다.

수직으로 위치한 모세관 끝에 polymer solution은 중력과 표면장력 사이에 평형을 이루며 반구형 방울을 형성하며 매달려 있게 되는데, 전기장이 부여될 때 이 반구형 방울 표면에 전하 또는 상극자 배향이 공기층과 용액의 계면에 유도되고, 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘을 발생시킨다.

이에 의해 모세관 끝에 매달려 있는 용액의 반구형 표면은 taylor cone으로 알려진 원추형 모양으로 늘어나게 되고, 어떤 임계 전기장세기에서 이 반발정전기력이 표면장력을 극복하게 되면서



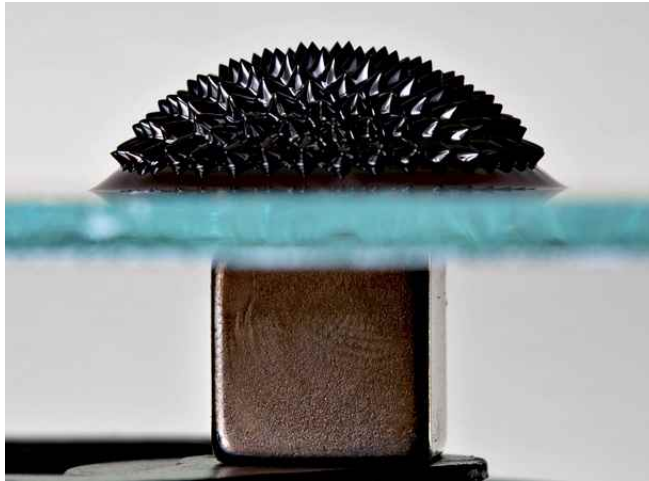
하전된 polymer solution의 jet가 taylor cone 끝에서 방출된다. 이 jet는 점도가 낮은 용액의 경우 표면장력 때문에 미세 방울로 붕괴된다. 그러나 high viscosity polymer solution의 경우, jet는 붕괴되지 않고 집전판을 향하여 공기중을 날아가면서 용매가 증발하게 되고 집전판에는 하전된 polymer fiber가 쌓이게 된다. Jet가 집전판을 향해 날아가는 과정에서 jet의 탄도는 굽어지거나 방향이 바뀌기도 한다. 또한 jet는 비행 중에 가늘어지게 되고 표면에 전하가 밀집되면서 전하반발력에 의해 초기 하나의 jet는 더욱 작은 여러 필라멘트로 분열된다. 이 과정을 spraying 이라 부르며, 이를 통해서 nano size의 fiber로 이루어진 웹을 얻을 수 있다.



**Figure 2.4 A schematic diagram of electrospinning.**

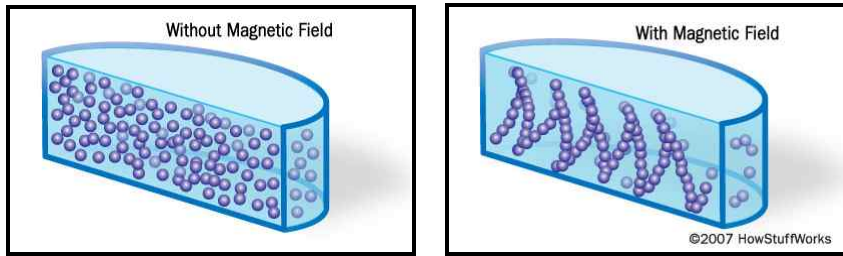
## 2.3. Magnetorheological fluid

액체자석 또는 MRF는 직경이 10 nm 이하인 자성나노입자들이 계면제에 의해서 liquid carrier에 콜로이드 상으로 분산되어 있는 물질이다 [17]. Liquid carrier로는 물이나 유기용매가 가능하다고 알려져 있다. 전형적인 MRF는 5%의 자성나노입자와, 10%의 계면제, 그리고 85%의 carrier fluid로 이루어져 있다. 가장 일반적으로는 자성나노입자로는 마그네타이트, 계면제로는 올레산, 그리고 carrier fluid로 케리신을 사용한다.



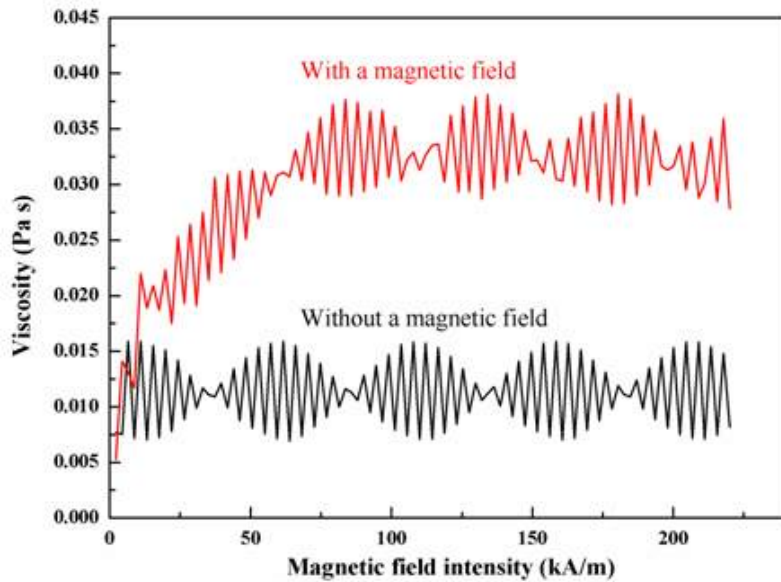
**Figure 2.5 MRF with magnetic field.**

이 액체는 자기장이 존재하지 않을 때는 자성을 띄지 않는다. 액체 안의 자성나노입자들이 불규칙하게 배열 되어있기 때문이다. 하지만 외부에서 자기장이 가해지면, 입자들의 magnetic moments들이 자기장의 방향을 따라 line으로 정렬하며 체인을 형성한다. 이 과정에서 물성이 변하게 된다. 자기장이 사라지면 입자들은 다시 불규칙한 배열을 이루게 된다.



**Figure 2.6 Images of magnetite in MRF with and without magnetic field.**

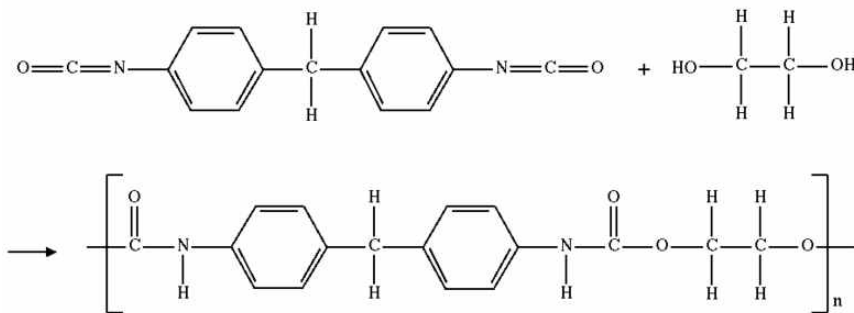
이렇게 자기장의 유무 및 그 세기에 민감하게 반응하는 MRF는 sealing, bearing, speaker나 sensor등 다양한 분야에 적용되며, 연구가 진행되고 있다.



**Figure 2.7 Change of MRF's viscosity caused by magnetic field.**

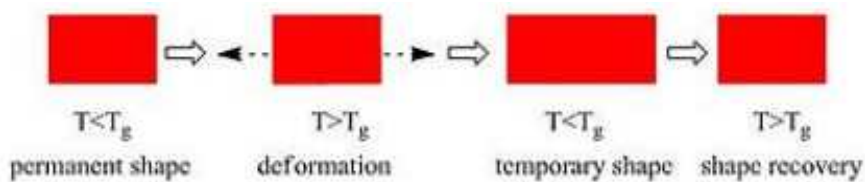
## 2.4. Shape memory polyurethane

폴리우레탄은 reaction polymers라고 불리는 복합체의 종류로서 epoxies, unsaturated polyesters, 그리고 phenolics를 포함하고 있다. 우레탄결합은 hard segment라고 불리는 아이소사이안산기( $-N=C=O$ )와 soft segment라고 불리는 알코올기( $-OH$ )에 의해서 만들어진다.



**Figure 2.8 Polyurethane synthesis, in the urethane groups — NH-(C=O)-O- link the molecular units.**

폴리우레탄은 촉매나 다른 첨가제에 의해서 일어나는 폴리아이소사이나이트와 폴리알코올의 중첨가반응에 의해 생성된다. 이 반응의 결과로 우레탄결합( $-RNHCOOR'-$ )을 가지고 있는 고분자가 생성된다. 이 결합에 있는 아이소사이나이트는 활성 수소를 포함하는 어떠한 다른 분자와도 반응이 일어나게 된다. 물에 포함된  $-OH$ 와도 반응을 해서 추가적인 urea linkage와 이산화탄소 기체를 생성하기도 하고, polyetheramines와 반응을 해서 polyureas를 형성하기도 한다.



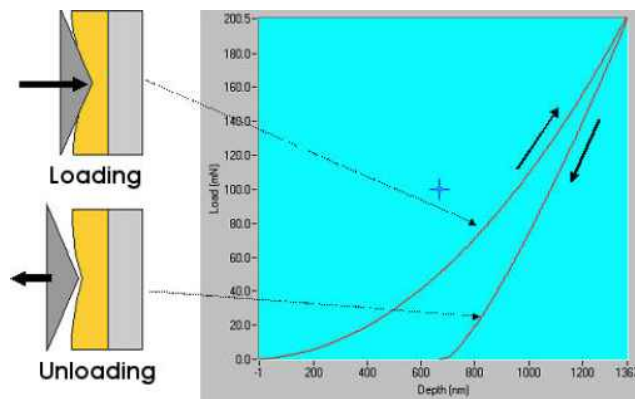
**Figure 2.9 Schematic representation of the shape-memory effect.**

폴리우레탄 중에서 shape memory polyurethane (형상기억고분자)은 유리전이온도 이상의 온도로 가열될 때 원래의 형태로 되돌아갈 수 있는 고분자를 말하며, 형상기억 합금에 비하여 밀도가 낮고, 유연성이 좋으며, 가공이 쉽고, 회복력이 우수한 장점이 있다. 특히 shape memory polyurethane은 hard segment와 soft segment 사이에 존재하는 상분리에 의하여 물성이 매우 우수한 편이어서 많은 응용분야에서 이용될 수 있다. Hard segment는 수소결합 및 결정화에 따라 PU에서 높은 융점을 갖는 물리적 가교 역할을 해주며, soft segment는 온도에 따라 가역적 상전이 변화를 일으켜 폴리우레탄이 형상기억 성질을 가질 수 있도록 해준다 [18-21].

## 2.5. Nanoindentation

일반적인 indentation(macro or micro indentation)은 hard tip(다이아몬드 등으로 만들어진, 물리적 특성이 잘 알려진 tip)을 측정하고자 하는 샘플에 눌러주면서 측정하는 방식이다 [22]. Indenter tip에 걸리는 힘은 tip이 샘플을 통과함에 따라 점점 높아지다가, 측정자가 지정한 힘에서 멈추고 다시 원래의 위치로 돌아가게 된다. 이 과정에서 이동한 거리에 따라 tip에 걸리는 힘을 이용해, sample의 hardness나 stiffness를 평가할 수 있다.

Nanoindentation에서는 few square micrometer 또는 nanometer를 가지는 tip을 사용한다. 이 tip들은 크기가 작아서 contact area를 찾기 어렵다는 문제점이 있다. 그래서 atomic force microscopy (AFM) 또는 scanning electron microscopy (SEM)등을 같이 병행해서 사용해야 한다. 장비를 통해 nanoindentation이 진행되는 동안 know geometry indentation tip을 이용해 관통된 거리와, 그에 따른 힘의 기록을 얻고 이를 통해 샘플의 물리적 특성을 추출할 수 있다.



**Figure 2.10 The load-displacement curve resulted by nanoindentation.**

### 3. Experimental

#### 3.1. Materials

Magnetorheological fluid(EFH-1, suspension of 5–10 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles, saturation magnetization 400 Gauss)는 미국의 Ferrotec에서, Iron(II, III) oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nanopowder < 50 nm)는 미국의 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다. EFH-1의 구성은 마그네타이트 3~15%, 계면제 6~30%, 그리고 carrier liquid 55~91%(by volume)으로 되어 있으며 자세한 물성은 Table 3.1, Table 3.2와 같다.

**Table 3.1 Specifications of EFH-1.**

Medium	Light mineral oil
Saturation magnetization	400 GAUSS
Flash point	92 °C
Pour point	-94 °C
Initial susceptibility	1.70
Volatility(1 hr, 50 °C)	9 %
Density	1.21 gm/ml
Viscosity	6 cp(27 °C)
Surface tension	29 dynes/cm

**Table 3.2 Specifications of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.**

Appearance		Dry particles
Saturation magnetization of		
dry particles including surface		50~70 emu/g
coated material		
Average particle size		About 10 nm
Composition	Iron oxide	77~83 wt%
	Surfactant	17~23 wt%

Shape memory polyurethane (SMPU)는 일본의 Diaplex에서 구매하여 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였으며, 미네랄오일, N,N-dimethylformamide (DMF), 그리고 tetrahydrofuran (THF)는 한국의 삼전화학에서 구입해서 사용하였다.



## 3.2. Preparation of electrospinning solution

### 3.2.1. Blended type I(BF)

DMF와 THF를 5:5로 혼합한 85 g의 용매에 SMPU 15 g을 넣은 후, magnetic stirring 방법으로 12 시간 동안 교반하였다. 제조된 용액에 iron particle을 각각 1 wt%, 2 wt%, 5 wt% 첨가한 후 ultra homogenizer를 이용해서 1시간 동안 분산시켜서 3종류의 샘플을 준비하였다. BF의 제조 과정을 Figure 3.1에 모식화 하였다.

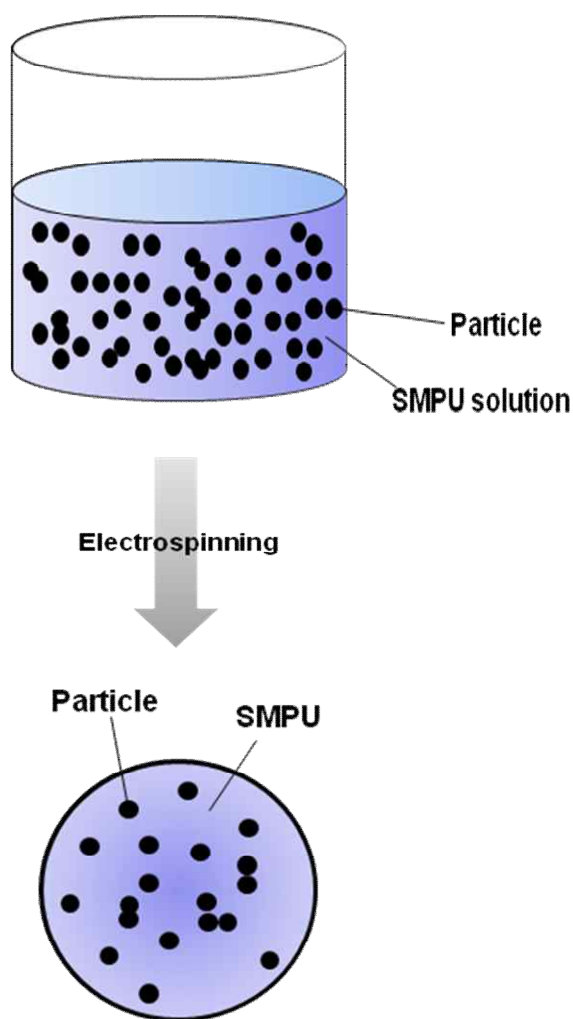


Figure 3.1 Schematic of preparation procedures of BF

### 3.2.2. Blended type II(BM)

DMF와 THF를 5:5로 혼합한 85 g의 용매에 SMPU 15 g을 넣은 후, magnetic stirring 방법으로 12 시간 동안 교반하였다. 제조된 용액에 MRF를 각각 10 wt%, 20 wt%, 30 wt% 첨가한 후 ultra homogenizer를 이용해서 1 시간 동안 분산시켜서 3종류의 샘플을 준비하였다. BM의 제조 과정을 Figure 3.2에 모식화 하였다.

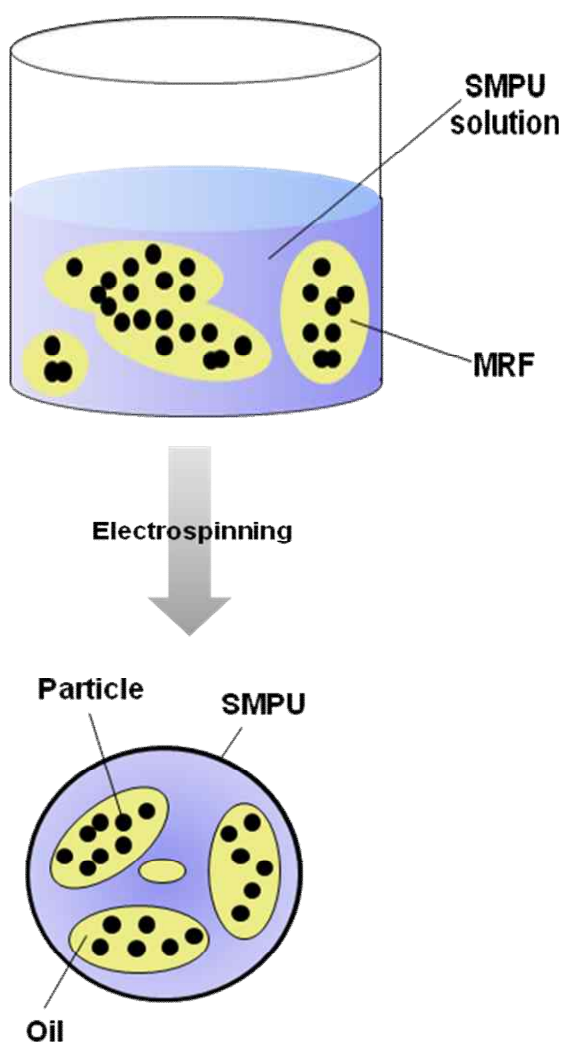


Figure 3.2 Schematic of preparation procedures of BM

### 3.2.3. Core-sheath type(CS)

DMF와 THF를 5:5로 혼합한 85 g의 용매에 SMPU 15 g을 넣은 후, magnetic stirring 방법으로 12 시간 동안 교반하였다. 제조된 용액에 MRF를 각각 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%를 첨가한 후 ultra homogenizer를 이용해 1 시간 동안 분산시켜 3종류의 core 물질을 준비하였다.

DMF와 THF를 4:6으로 혼합한 83 g의 용매에 SMPU 17 g을 넣은 후, magnetic stirring 방법으로 12 시간 동안 교반 후 sheath 물질로 사용하였다. CS의 제조 과정을 Figure 3.3에 모식화 하였다.

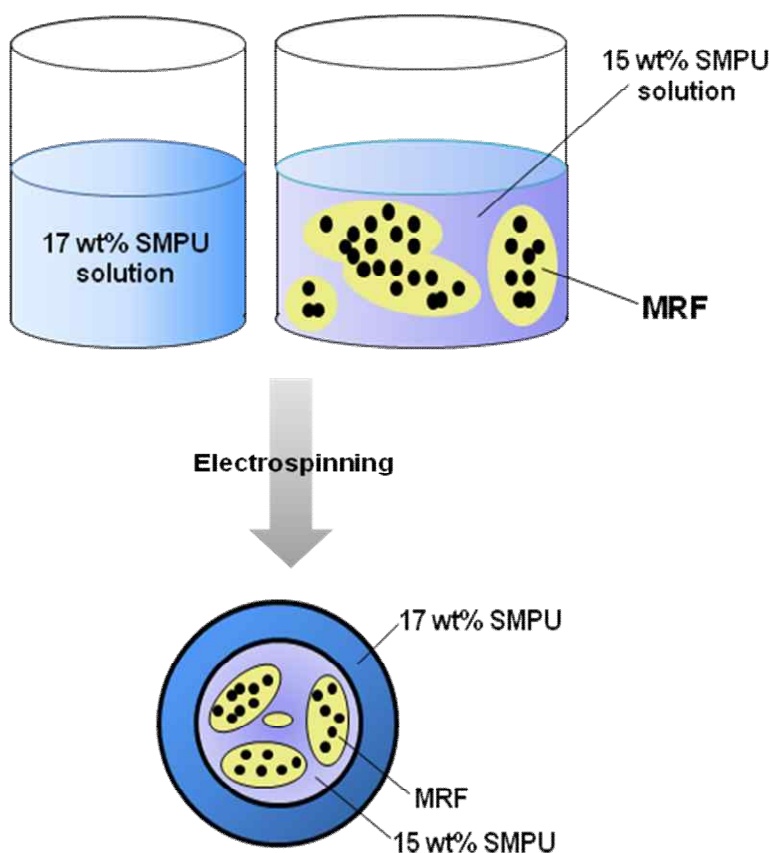


Figure 3.3 Schematic of preparation procedures of CS

### 3.3. Electrospinning condition

Blended type(I) (15 wt% SMPU + 1, 2, 5 wt%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )은 syringe gage의 속도를 각각 1.1 ml/h, 0.9 ml/h, 1.2 ml/h로 설정하였고, voltage는 6.5 kV, 6.6 kV, 6.7 kV로 설정하였다.

Blended type(II) (15 wt% SMPU + 10, 20, 30 wt% MRF)은 syringe gage의 속도를 각각 0.65 ml/h, 0.70 ml/h, 0.50 ml/h로 설정하였고, voltage는 7.0 kV, 7.1 kV, 6.8 kV로 설정하였다. 30 wt%의 EFH-1이 섞인 샘플은 안정적인 방사가 가능하지 않았다.

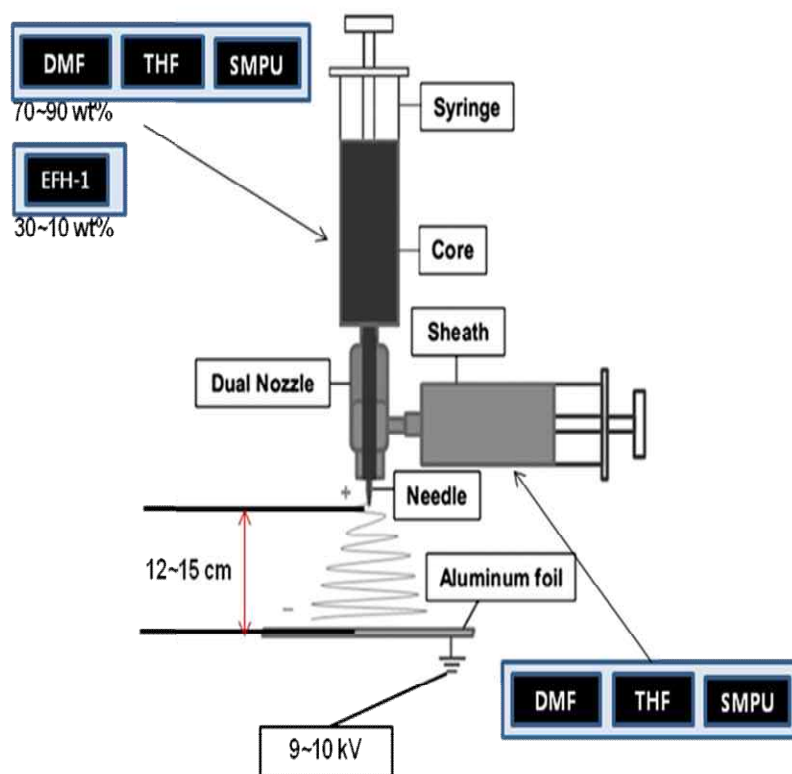
Core-sheath type에서 core에 10 wt%의 MRF가 들어있는 샘플은 sheath를 0.8 ml/h, core를 0.4 ml/h, 그리고 voltage를 9.4 kV로 설정했다. Core에 20 wt%의 MRF가 들어있는 샘플은 sheath를 0.8 ml/h, core를 0.38 ml/h, 그리고 voltage를 9.7 kV로 설정하였다. 마지막으로 core에 30 wt%의 MRF가 들어있는 샘플의 경우는 방사가 되지 않았다.

Table 3.3 Electrospinning condition of blend type(I, II).

Blend type	DMF (g)	THF (g)	SMPU (g)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (wt%)	MRF (wt%)	Rate (ml/h)	Voltage (kV)
BF-1	42.5	42.5	15	1	—	1.1	6.5
BF-2	42.5	42.5	15	2	—	0.9	6.6
BF-3	42.5	42.5	15	5	—	1.2	6.7
BM-1	42.5	42.5	15	—	10	0.65	7.0
BM-2	42.5	42.5	15	—	20	0.70	7.1
BM-3	42.5	42.5	15	—	30	0.50	6.8

**Table 3.4 Electrospinning condition of core-sheath type.**

Core-Sheath Type	Core		Sheath		Voltage (kV)
	Material	Rate (ml/h)	Material	Rate (ml/h)	
CS-1	BM-1	0.4	17 wt% SMPU	0.8	9.4
CS-2	BM-2	0.38	17 wt% SMPU	0.8	9.7
CS-3	BM-3	—	17 wt% SMPU	—	—



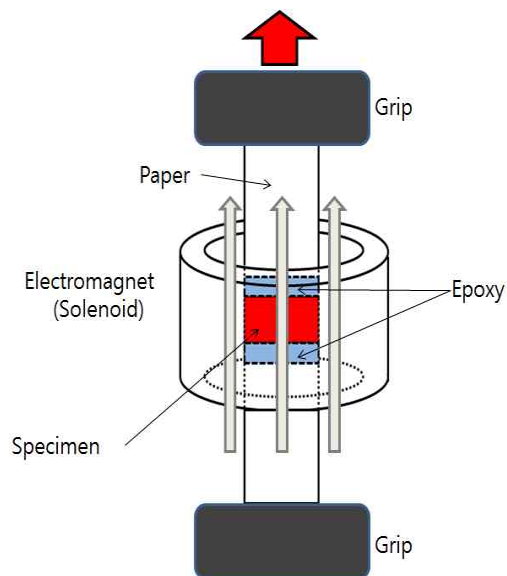
**Figure 3.4 A schematic diagram of coaxial electrospinning.**

### 3.4. Characterization

#### 3.4.1. Morphology and mechanical properties

High resolution transmission electron microscopy(HR-TEM, JEOL JEM-3010, Japan)와 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JEOL, JSM-6300F, Japan)을 이용하여 샘플의 morphology를 관찰하였고, atomic force microscope(AFM, Park systems Xe-100, Korea)와 universal testing machine(UTM, Instron-5543)을 이용해서 mechanical properties를 분석하였다.

UTM은 샘플에 자기장을 걸면서 측정을 할 수 있는 전용 보조 기계가 없어서 Figure 3.2와 같이 솔레노이드를 이용하였다. 샘플을 잡는 그립 부분이 철로 돼 있어서 자기장에 영향을 받고, 전기방사를 이용해 충분히 긴 샘플을 제작할 수 없었기에 에폭시와 종이로 샘플을 연장시켜서 측정하였다.



**Figure 3.5 Schematic of UTM with solenoid.**

### 3.4.2. Rheological properties

Parallel-plate strain-controlled rheometer (MCR 301, Anton Paar Companies, Germany) 방식으로 유변학적 특성을 측정하였다. Gap은 0.3 mm로 고정해서 사용하였으며, shear flow direction에 수직인 방향으로 자기장을 걸어주기 위해, 전자기유도 방식으로 자기장을 발생시키는 electromagnet kit을 레오미터에 부착하여 사용하였다.

### 3.4.3. Nanoindentation

전기방사로 만든 섬유 한 가닥의 mechanical properties를 측정하기 위해서 피라미드 모양의 Berkovich indenter tip으로 nanoindentation을 수행하였다. 모식도는 Figure 3.3과 같다. 보다 정밀한 측정을 위해 샘플을 실리콘 웨이퍼 위에 반아서 측정을 수행하였다.

Berkovich indenter tip이 fiber의 표면에서부터 힘을 가하면서 내부로 들어가게 되는데, 이 때의 depth에 따른 load가 기록이 된다. 여기서 Moduli는 load vs. depth를 이용한 Hertz theory 방식으로 계산이 된다. Relative elastic modulus ( $E_r$ )은 다음 식에 의하여 계산된다.

$$E_r = \sqrt{\frac{9P^2}{16R_e\delta^3}} \quad (1)$$

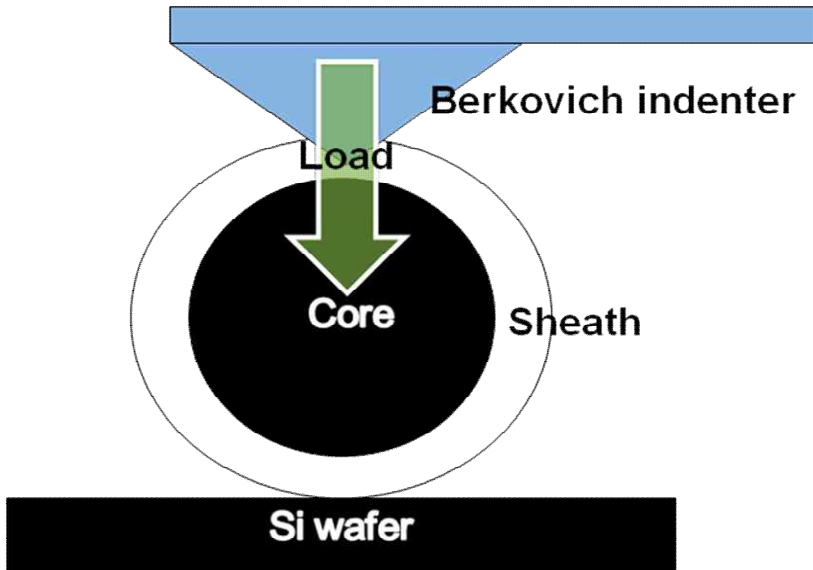
여기서,  $P$ 는 load,  $\delta$ 는 depth, 그리고  $R_e$ 는 접촉된 indenter의 equivalent radius를 나타내며, 이들의 관계는 eq.(2)와 같다.

$$R_e = \sqrt{\frac{R_t^2 R_f}{R_t + R_f}} \quad (2)$$

여기서,  $R_t$ 와  $R_f$ 는 각각 AFM tip의 radius(25 nm)와 fiber의 radius를 의미한다. 최종적인 fiber의 elastic modulus ( $E_f$ )는 다음 식으로 표현된다.

$$E_f \approx E_r(1 - \nu_f^2) \quad (3)$$

여기서,  $\nu_f$ 는 fiber의 Poisson's ratio를 나타낸다.



**Figure 3.6 A Schematic of nanoindentation.**



### 3.4.4. Shape recovery properties

열에 의한 샘플의 shape recovery properties를 dynamic mechanical analysis(DMA, DMA Q-800, TA instrument, UK)를 이용하여 측정하였다. Shape memory behavior를 측정하는 방법은 다음과 같다.

우선 시료를  $T_{trans} + 20$  °C에서 50% 늘인 후 5분을 기다린다. 그 상태에서 strain을 유지한 채 온도를  $T_{trans} - 20$  °C까지 낮춘 후 다시 5분을 대기하고, 기계에 걸려 있던 힘을 unload시킨다. 다시  $T_{trans} - 20$  °C에서  $T_{trans} + 20$  °C까지 열을 가해준 후, 마지막으로  $T_{trans} + 20$  °C에서 5분간 기다린다. 이 과정을 걸치면서 strain에 따른 stress의 변화에 관한 결과를 얻을 수 있고, 이를 이용해서 shape memory behavior를 측정할 수 있다. 여기서, 측정을 하고자 하는 것이 shape recovery 뿐이기에 shape retention을 측정하기 위한 unload 과정은 수행하지 않았다.

$$\text{Shape retention (\%)} = \left( \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_m} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Shape recovery (\%)} = \left\{ \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_f)}{\varepsilon_m} \right\} \times 100 \quad (2)$$

여기서,  $\varepsilon_m$ 은 sample을 50% 인장시켰을 때의 strain,  $\varepsilon_f$ 는  $T_{trans} - 20$  °C에서의 strain,  $\varepsilon_r$ 은  $T_{trans} + 20$  °C일 때 recovery expansion rate를 의미한다.

## 4. Results and Discussion

### 4.1. Rheological properties

#### 4.1.1. Blend type I

3종의 시료에 대해 상온(25 °C)에서 shear rate를 0부터 1000  $\text{s}^{-1}$ 까지, 전자기장을 0 A부터 4 A까지 올리면서 점도를 측정하였다. (a) 샘플은 15 wt%의 SMPU 용액에 1 wt%의 마그네타이트를, (b) 샘플은 2 wt%의 마그네타이트, 마지막으로 (c) 샘플은 5 wt%의 마그네타이트를 ultra homogenizer를 통해 분산시킨 용액이다.

(a) 샘플은 자기장을 가해주지 않았을 때, shear rate가 증가함에 따라 큰 변화 없이 일정하게 1.5 poise의 점도를 나타내었다. 순수 SMPU 용액만을 측정했을 때 1.38 poise가 나오는 것을 감안한다면 점도의 변화가 크게 없는 것이고, 용액 안의 마그네타이트가 큰 aggregation 없이 잘 분산이 되어 있다는 것을 알 수 있다.

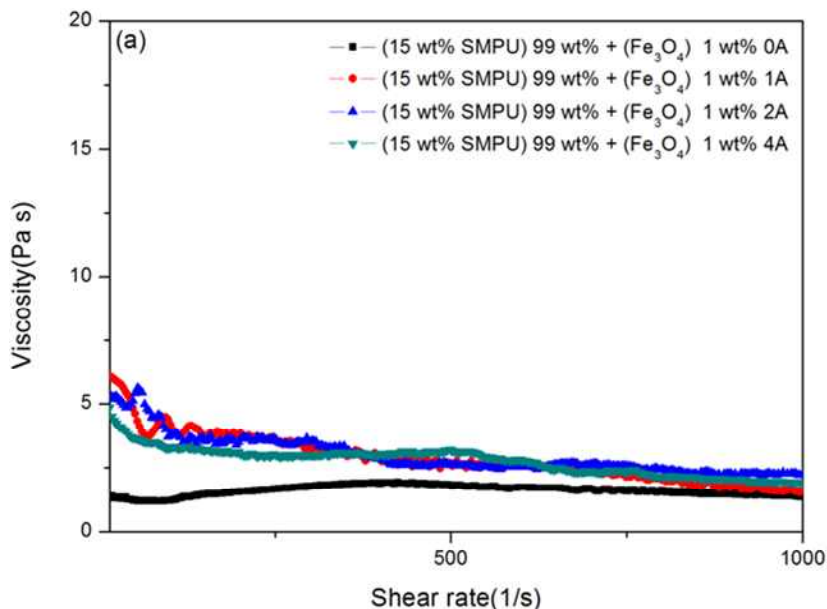
그러나 외부에서 자기장이 인가되면, 그 세기에 따라 점도가 큰 폭으로 변화하는 것을 확인할 수 있다. 가장 선명하게 보이는 것은 대폭 증가하는 점도이다. 용액 안의 마그네타이트가 자기장의 방향에 따라 체인을 형성하면서 발생하는 현상인데, 이는 (a) 샘플이 자기장에 반응해서 물성이 변하는 MR 성질을 보인다는 것을 의미한다.

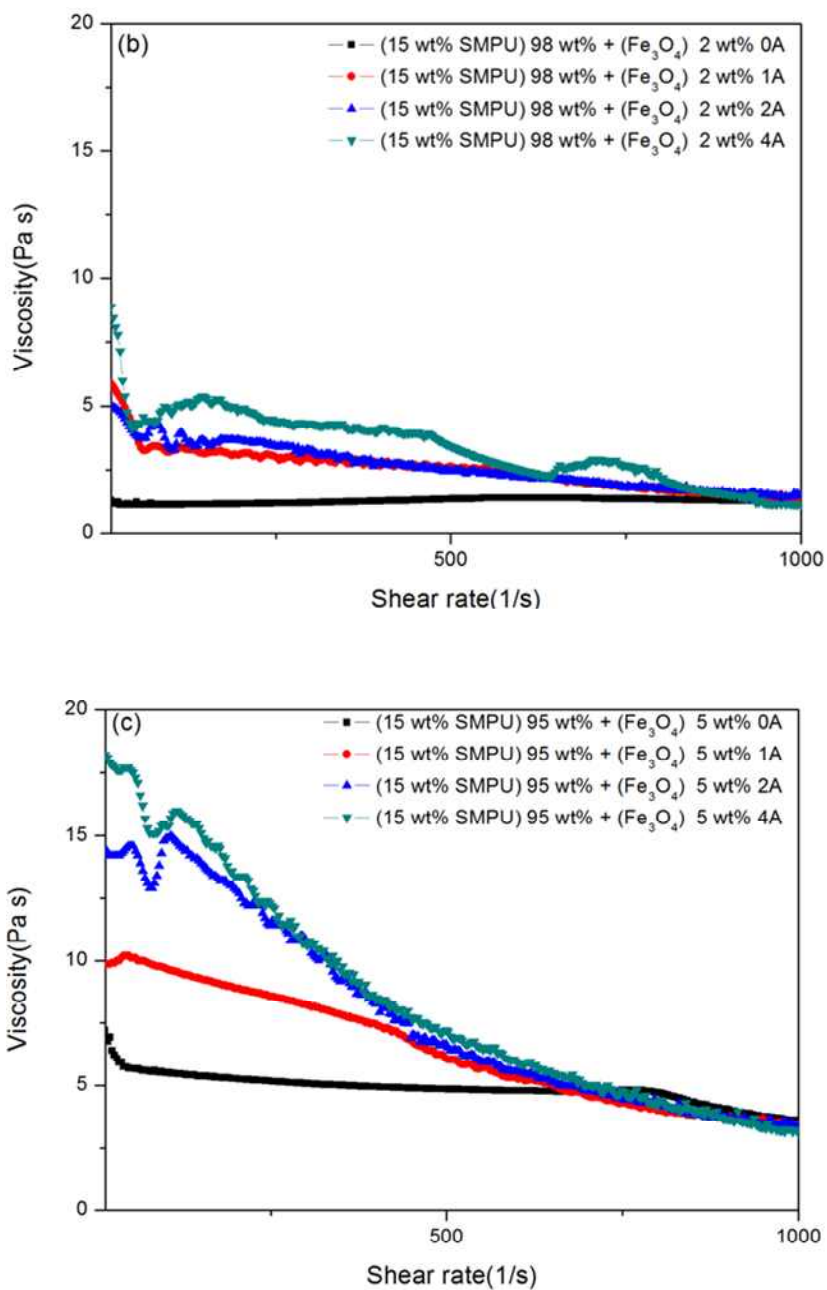
다음으로 확인할 수 있는 것은 shear thinning 현상이다. 이것은 자기장 하에서 magnetorheological fluid가 보이는 대표적인 거동으로써, 자기장에 의해 생성된 용액 안의 마그네타이트 체인이

점점 증가하는 외부의 힘(shear rate)에 의해 부서지면서 발생하는 현상이다. Shear thinning이 일어나는 동안 점도는 일정 수준에 도달하기 전까지 꾸준히 감소하며, 그 뒤로는 일정하게 유지된다.

(b) 샘플은 대체적인 경향이 (a) 샘플과 비슷하지만, 더 많은 마그네타이트를 함유하고 있기 때문에 자기장 하에서 더욱 높은 점도의 증가를 보인다. 하지만 (a) 샘플에 비해서 전체적으로 약간 불안정한 움직임이 보이고 있는데, 이는 샘플 안의 마그네타이트의 일부 aggregation을 형성하였기 때문이다.

(c) 샘플은 자기장이 없는 상황에서도 다른 두 개의 샘플보다 높은 점도를 보였으며, 자기장 인가 시 다른 샘플들보다 훨씬 높은 점도의 증가를 보였다. 하지만 샘플 안에 함유된 다량의 마그네타이트가 크고, 많은 aggregation을 형성했기 때문에 다른 샘플에 비해 가장 불안정한 움직임을 보이고 있다.





**Figure 4.1 Shear rate-viscosity curves of (a) BF-1 (b) BF-2 (c) BF-3.**

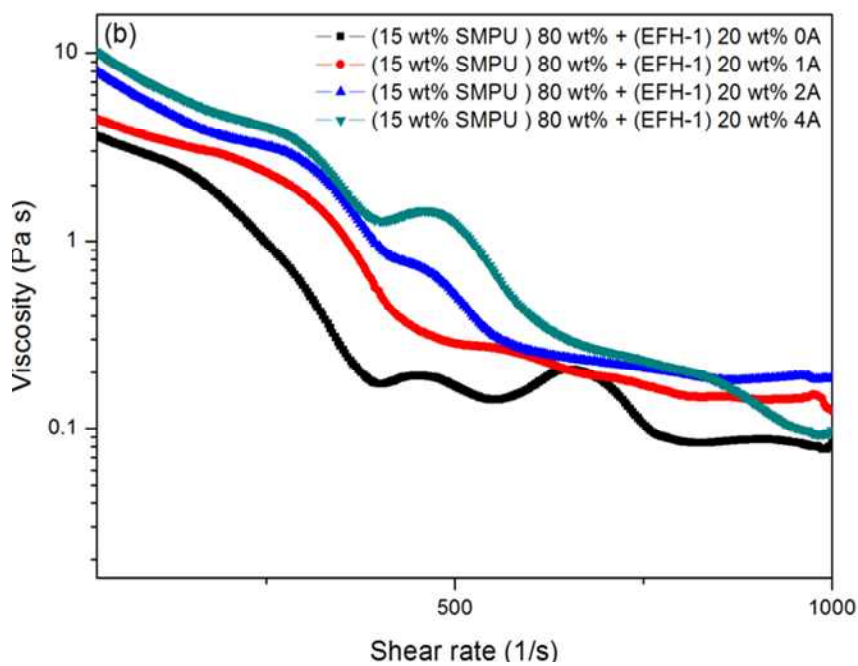
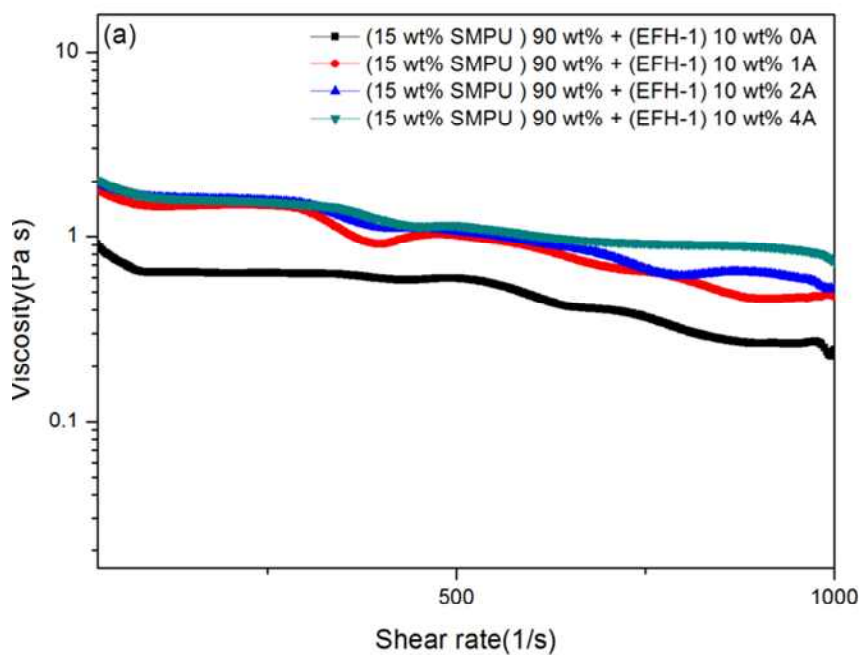
## 4.1.2. Blend type II

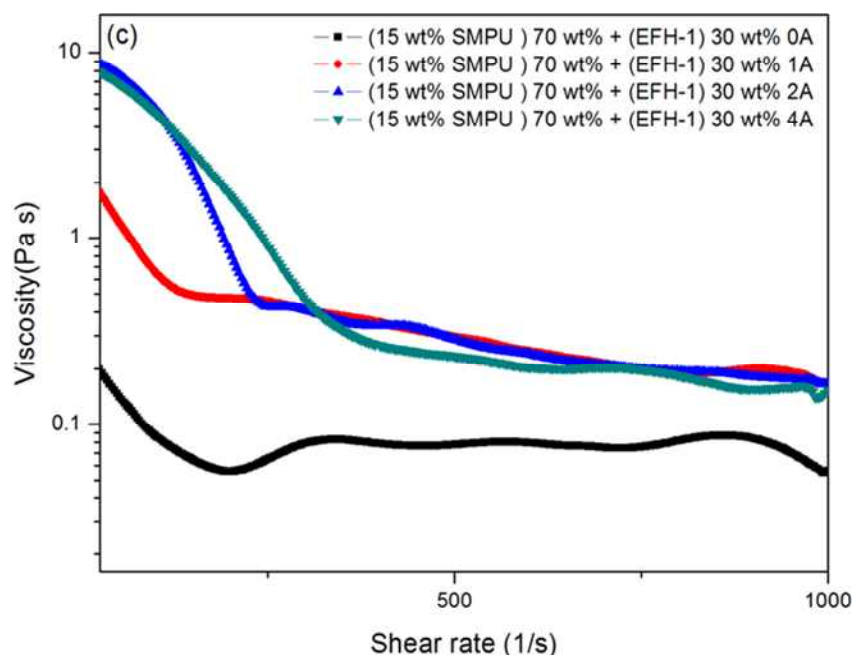
3종의 시료에 대해 상온(25 °C)에서 shear rate를 0부터 1000  $\text{s}^{-1}$ 까지, 전자기장을 0 A부터 4 A까지 올리면서 점도를 측정하였다. (a)샘플은 15 wt%의 SMPU 용액에 10 wt%의 MRF, (b)샘플은 20 wt%의 MRF, 마지막으로 (c)샘플은 30 wt%의 MRF를 ultra homogenizer를 통해 분산시킨 용액이다.

Blend type I과는 다르게 자기장을 인가하지 않은 상태에서도 각 샘플들은 shear rate의 증가에 따라 viscosity가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 샘플(a)보다는 샘플(b)가, 샘플(b)보다는 샘플(c)가 그 감소폭이 심했다. 실험에 사용한 MRF에 함유된 마그네타이트의 양이 10 wt%인 것을 감안한다면 blend type I과의 차이점은 carrier liquid인 오일이다. 따라서 MRF의 오일이 전체적으로 안정성을 떨어트리는 요인이라고 추측할 수 있다.

전체적으로 샘플의 안정성이 매우 떨어지지만, blend type I과 같이 자기장에 반응해서 물성이 변하는 것을 Figure 4.2에서 확인할 수 있다. 샘플(a)는 10 wt%의 MRF가 포함된 용액으로써, 인가되는 자기장의 세기가 강해질수록 그 점도가 증가하고 있다. 하지만 샘플(a)에 함유된 마그네타이트가 소량이기에 증가 폭이 미미하다.

샘플(b)와 샘플(c)에는 각각 20 wt%와 30 wt%의 MRF가 함유되어 있다. 함유된 MRF의 양이 많기에 함유된 마그네타이트의 양도 많지만, MRF의 liquid carrier인 오일의 양도 많아진다. 따라서, Figure 4.2의 그래프 (b)와 (c)에서 확인할 수 있듯이, 인가되는 자기장이 강할수록 높은 점도를 보이고, 외부의 힘(shear rate)이 강할수록 낮은 점도를 보이는 것을 확인할 수 있다.





**Figure 4.2 Shear rate-viscosity curves of (a) BM-1 (b) BM-2 (c) BM-3.**

## 4.2. Morphology

### 4.2.1. Blend type I

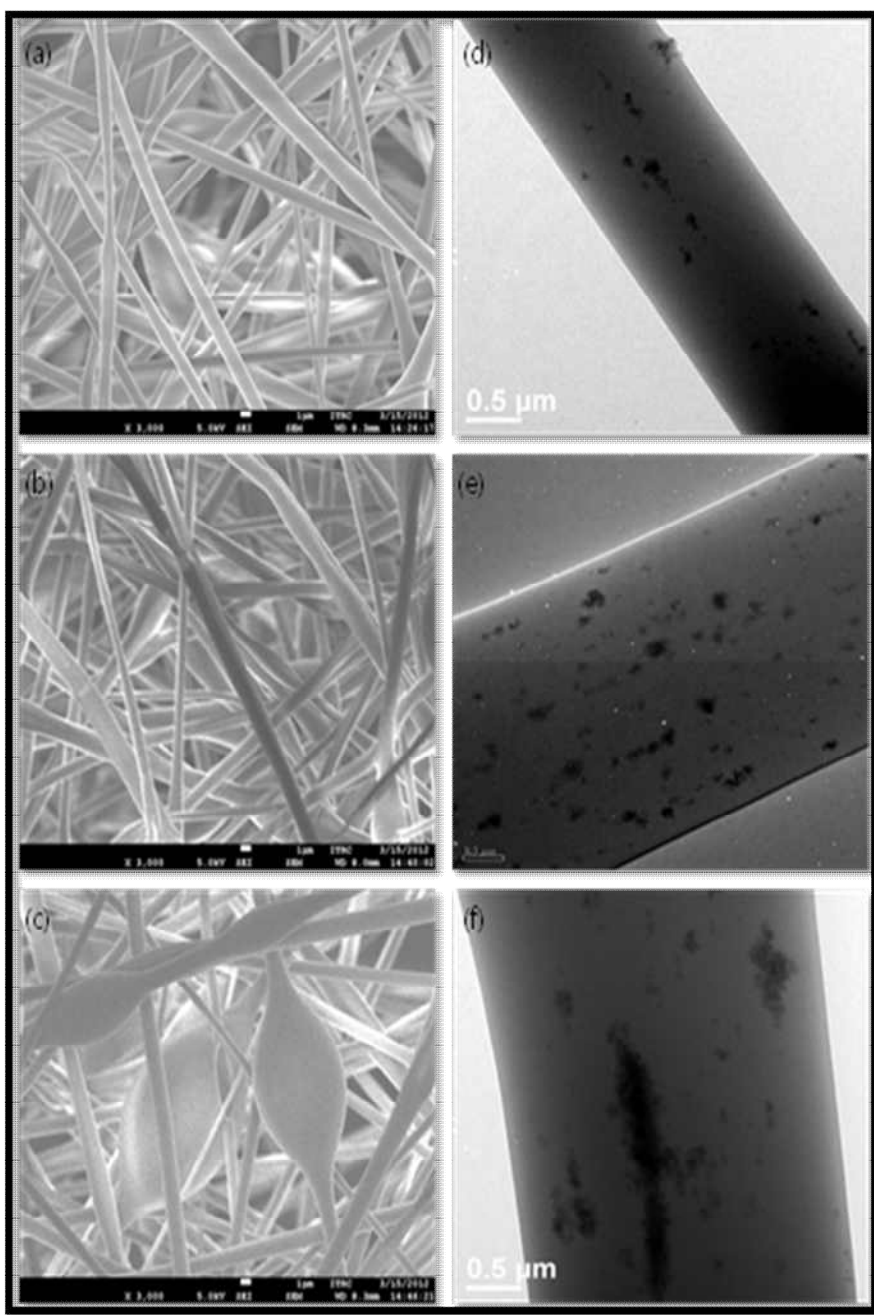
3종의 fiber에 대해서 SEM과 TEM을 통해 morphology를 관찰하였다. 먼저 15 wt%의 SMPU 용액에 1 wt%의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 분산돼 있는 BF-1은, SEM image (a)를 통해 다양한 두께의 nanofiber가 web을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 물론 SMPU의 탄성이 높기 때문에 fiber의 두께에 소량의 편차가 존재할 수 있지만, BF-1의 경우 가장 중요한 원인은 용액 안에 고르지 못하게 존재하는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  때문이다. 방사 과정에 있어서 용액은 필수적으로 tip을 통과하게 되는데, 용액 안의 모든 입자가 고르게 분산되어 있지 않기 때문에 tip을 통과할 때 순간적으로 용액의 점도가 변하게 된다. 그리고 점도는 전기 방사 과정에서 fiber의 두께에 영향을 주는 가장 큰 조건이기에 결과적으로 BF-1의 fiber가 다양한 두께를 가지게 되는 것이다. BF-1의 TEM image (d)를 통해 fiber안에 aggregation을 형성하며 불규칙하게 존재하고 있는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  입자를 확인할 수 있다.

15 wt%의 SMPU 용액에 2 wt%의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 분산돼 있는 BF-2는 대체적으로 BF-1과 비슷한 경향성을 보인다. 점도가 BF-1보다 높은 만큼 fiber의 두께도 전체적으로 두껍다는 것을 SEM image (b)를 통해 확인할 수 있고, TEM image (e)를 통해서 BF-1보다 더 많은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  입자가 섬유 내에 분산돼 있는 것을 확인할 수 있다.

마지막으로 15 wt%의 SMPU 용액에 5 wt%의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 분산돼 있는 BF-3은 앞선 두 개의 샘플에 비해서 점도가 대폭 증가하였고, 이에 따라 fiber의 두께 또한 대폭 증가하였음을 SEM



image (c)를 통해 확인할 수 있다. 그리고 BF-3은 다량의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 fiber의 내부에서 aggregation을 이루고 있는 것을 TEM image (f)로 확인할 수 있는데, 이것이 fiber의 구조가 불안정하게 형성되는 원인이라고 추측하고 있다.



**Figure 4.3 SEM(left side) and TEM images(right side)  
top : BF-1, middle : BF-2, and bottom : BF-3**

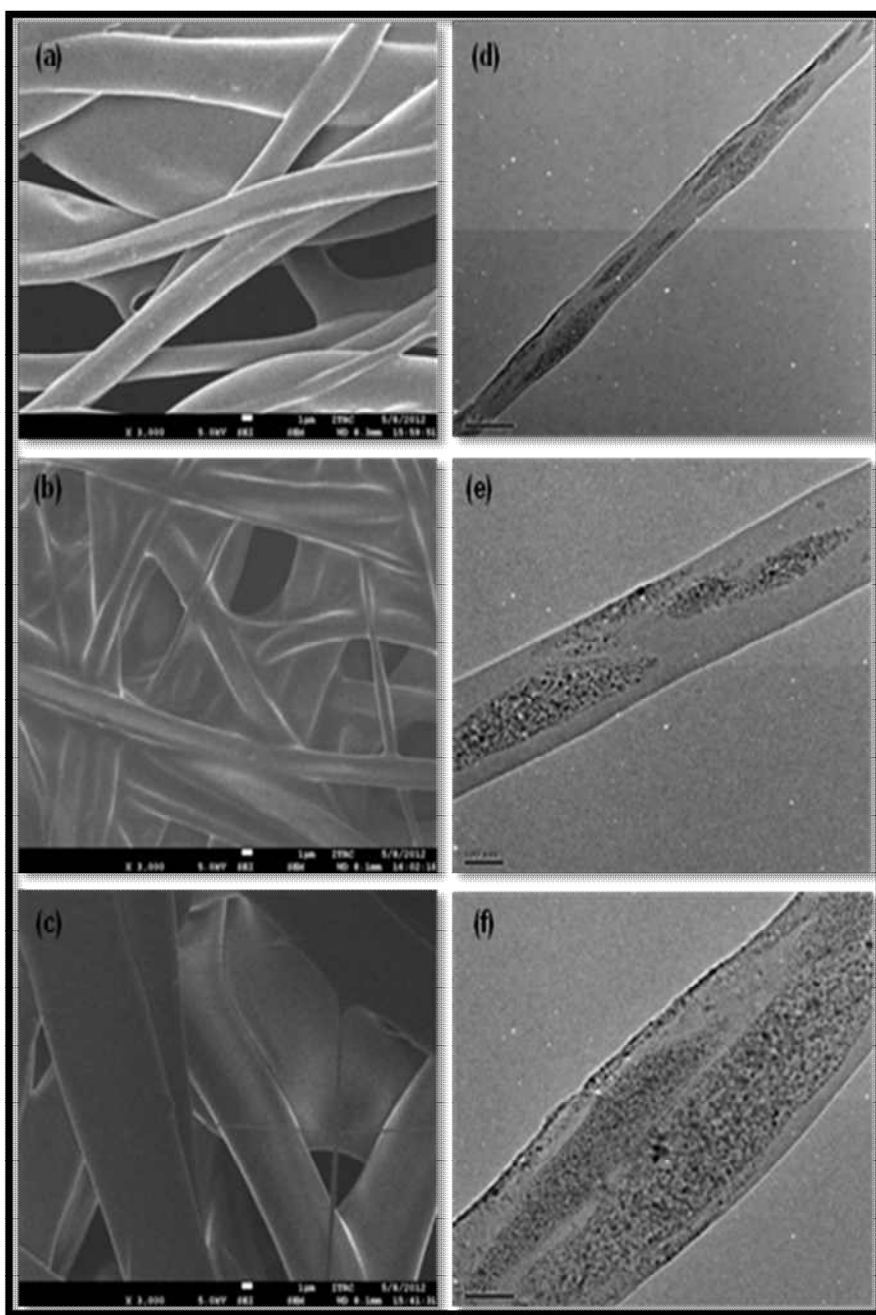
## 4.2.2. Blend type II

3 종의 fiber에 대해서 SEM과 TEM을 통해 morphology를 관찰하였다. 먼저 15 wt%의 SMPU 용액에 10 wt%의 MRF가 분산돼 있는 BM-1은 Figure 4.4 (a)를 통해, 표면이 약간 불안정하지만 fiber의 형태로 web을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 표면이 불안정한 이유는 MRF의 liquid carrier인 오일 때문이다. 방사가 진행되는 동안 대부분의 MRF는 SMPU와 같이 fiber를 형성하며 그 내부에 위치하게 된다. 하지만 일부의 MRF는 외부로 새어 나가게 된다. 이 MRF의 오일 성분이 SMPU 용액의 DMF와 THF의 혼합용매와 섞여서 증발을 느리게 만들고, 그 결과 Figure 4.4 (a)와 같이 불안정한 형태의 fiber를 형성하게 만든다. Figure 4.4 (d)에선 폴리우레탄 fiber 안에, 불규칙하지만 본래의 구성을 잃지 않은 MRF가 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

15 wt%의 SMPU 용액에 20 wt%의 MRF가 분산돼 있는 BM-2는 Figure 4.4 (b)에서 알 수 있듯이, 구조가 상당히 불안정하다. 이 현상의 원인은 앞서 말한 MRF의 liquid carrier인 오일이 원인이다. MRF의 함량이 10 wt%인 경우는, 외부에서 혼합용매와 섞이는 오일의 양이 증발을 완전히 방해할 수 있을 만큼 충분하지 않았지만, 20 wt%의 MRF에 들어있는 오일의 양은 용매의 증발을 방해할 수 있을 만큼 충분하다. 그 결과 방사 과정에서 DMF와 THF의 혼합용매와 섞인 다량의 오일은 그들의 증발을 상당히 방해하게 된다. 이렇게 증발하지 못한 DMF와 THF는 이미 증발이 완료된 SMPU fiber와 섞여서 그들을 녹이게 되고, 그 상태로 다시 증발이 진행되어, 결국 Figure 4.4 (b)와 같은 구조를 형성하게 된다.

15 wt%의 SMPU 용액에 30 wt%의 MRF가 분산돼 있는

BM-3는 웹을 형성할 수 없을 정도로 구조가 불안정하다. 전기 방사를 수행하면 흡사 스프레이처럼 방사가 수행되는데 그 중 일부를 채취해서 morphology를 관찰하였다. Figure 4.4 (c)를 보면 구조가 상당히 불안정한 웹을 이루고 있음을 확인할 수 있고, Figure 4.4 (f)를 통해 fiber의 구조 또한 아주 불안정한 것을 확인할 수 있다.



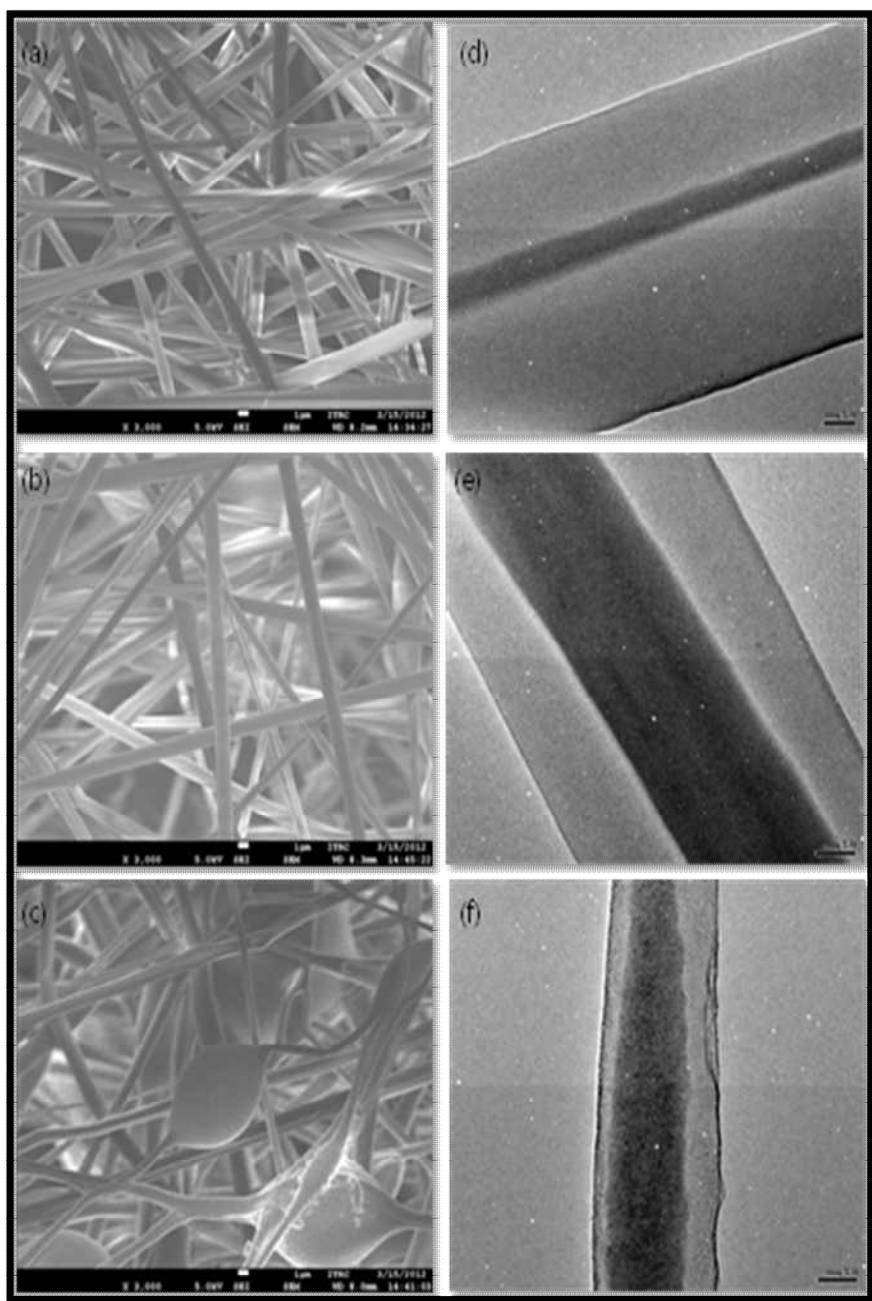
**Figure 4.4 SEM(left side) and TEM images(right side)  
top : BM-1, middle : BM-2, and bottom : BM-3**

### 4.2.3. Core-sheath type

3 중의 fiber에 대해서 SEM과 TEM을 통해 morphology를 관찰하였다. Sheath 물질로 17 wt%의 SMPU, core 물질로 BM-1을 사용한 CS-1은 상당히 안정적으로 웹을 형성하고 있음을 Figure 4.5 (a)를 통해 확인할 수 있다. Fiber가 고르게 퍼져있고 약간의 편차가 있지만 두께도 거의 일정하다. Figure 4.5 (d)를 보면 fiber 내부의 구조도 매우 안정적이게 이중 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있다.

CS-2는 sheath 물질로 17 wt% SMPU, core 물질로 BM-2를 사용한 fiber다. Figure 4.5 (b)에서 볼 수 있듯이 CS-2 또한 CS-1과 마찬가지로 안정적인 구조의 웹을 형성하고 있다. CS-1과의 차이점은 코어에 들어있는 MRF의 양인데, Figure 4.5 (e)를 보면 core부분이 CS-1보다 두껍게 존재함을 확인할 수 있다.

Sheath 물질로 17 wt% SMPU, core 물질로 BM-3을 이용한 CS-3은 앞의 두 fiber와는 다르게 상당히 불안정한 구조를 취하고 있다. Figure 4.5 (c)를 보면 CS-3의 웹을 이루고 있는 fiber는 두께가 일정하지 않고, 곳곳에 비드도 존재한다. Figure 4.5 (f)로 fiber 내부 구조를 보면 대체적으로 이중 구조를 형성하고 있는 것처럼 보이지만, 모양이 일정하지 않고, core에 있던 오일이 새어나와서 sheath의 SMPU에도 영향을 준 것을 확인할 수 있다.



**Figure 4.5 SEM(left side) and TEM images(right side)  
top : CS-1, middle : CS-2, and bottom : CS-3**

### 4.3. Shape recovery properties

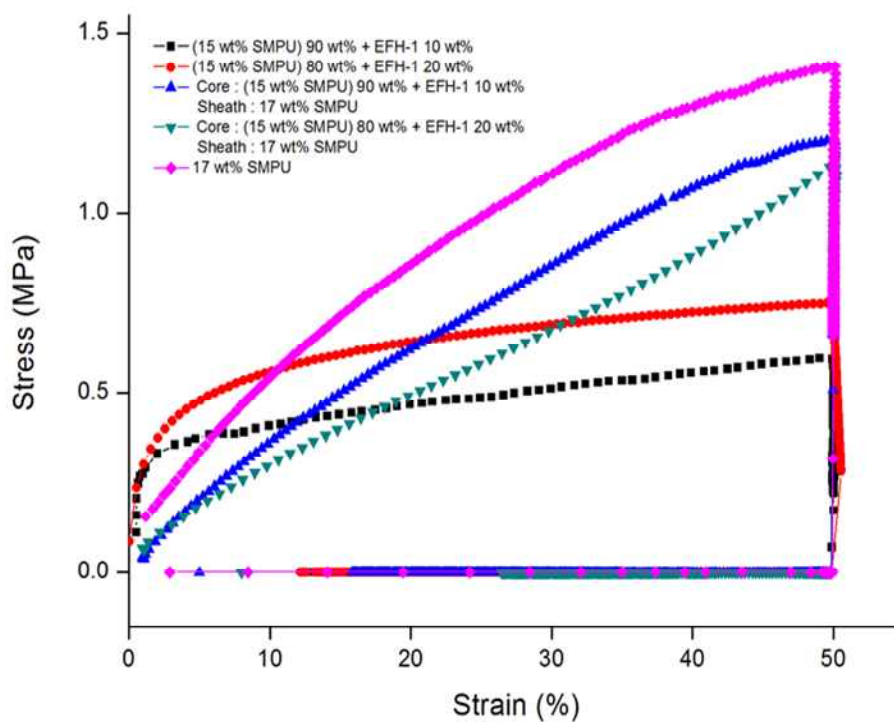
BF type의 샘플들은 strain 50% 범위 내에서 모두 순수 SMPU와 매우 유사한 거동을 보여서 그래프에 포함시키지 않았다. Figure 4.6을 통해 확인해보면, 순수 17 wt% SMPU의 경우는 약 96%의 shape recovery rate를 보여주고 있다. 15 wt% SMPU에 10 wt%의 MRF가 섞인 BM-1은 70 %, 20 wt%가 섞인 BM-2는 66%의 recovery rate를 보였고, core 물질로 BM-1을, sheath 물질로 17 wt% SMPU를 사용한 CS-1은 84%, BM-2를 core 물질로 사용한 CS-2는 78%의 recovery rate를 보여주고 있다.

요약하면, SMPU에  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 분산시킨 채 방사한 BF type은 순수 SMPU의 shape recovery rate와 거의 동일한 결과를 보였다. 반면에 SMPU에 MRF가 섞여서 오일을 함유하게 되면, 그 함유된 정도에 따라 shape recovery 성능이 크게 감소함을 확인할 수 있었고, MRF가 섞인 SMPU를 순수한 SMPU로 감싸줌으로써 shape recovery 성능의 감소를 보완할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.



**Table 4.1 Shape recovery rate of sample.**

	SMPU	BF2	BF3	BM1	BM2	CS1	CS2
Shape							
recovery	96	96	96	70	66	84	78
rate(%)							



**Figure 4.6 Strain-stress curves resulted by DMA.**

## 4.4. Mechanical properties

Figure 4.7은 BF 웹의 strain에 따른 stress를 나타내고 있다. Fiber에 함유하고 있는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 양이 5 wt%인 BF-3이 2 wt%인 BF-2에 비해서 더 낮은 strain을 가지지만 더 높은 stress를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다.

100 A의 전자기장이 인가되었을 때, 두 샘플 모두 strain에 따른 stress가 향상되는 것을 확인할 수 있는데, BF-2의 상승폭이 BF-3의 상승폭보다 오히려 높은 것을 확인할 수 있다.

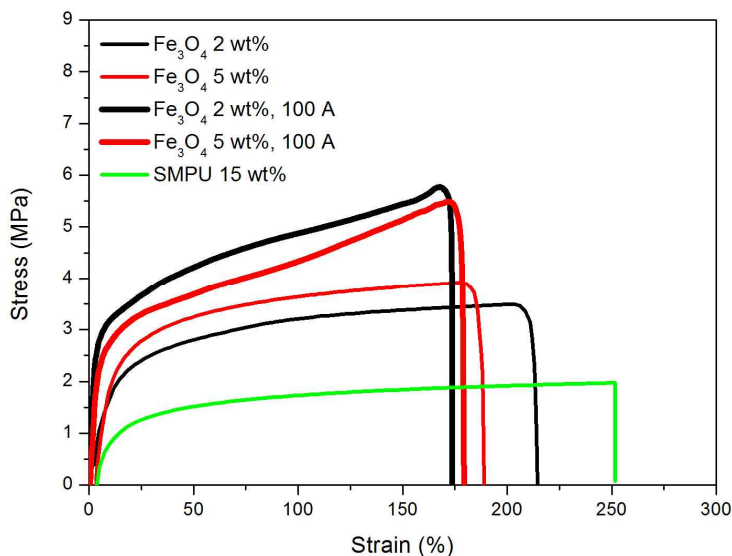
이 현상은 fiber 내부의 마그네타이트 도메인이 한 방향으로 정렬되어 있지 않기 때문에 발생한다. 만일 도메인이 같은 방향으로 정렬되어 있다면, BF-3의 상승폭이 BF-2의 상승폭보다 수 배는 높게 나와야 한다. 그렇지만 실제로는 도메인을 정렬해줄 수 있는 처리를 해주지 않았기 때문에 마그네타이트의 도메인은 전부 무작위 방향으로 SMPU matrix안에 고정되어 있다. 따라서 외부에서 자기장 인가되면, 마그네타이트 도메인의 일부는 자기장의 반대방향으로 힘을 받게 되는데, matrix에 고정된 마그네타이트는 움직일 수 없기 때문에 오히려 전체 힘을 감소시키는 인자로서 작용하게 된다.

몇 번의 실험을 수행한 결과, 가끔 BF-3보다 BF-2의 strain에 따른 stress가 오히려 높게 나오기도 했다. 즉, BF 샘플에 함유되어 있는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 양과 자기장에 대한 반응성 사이에는 전혀 경향성이 없다는 결론이 나온다.

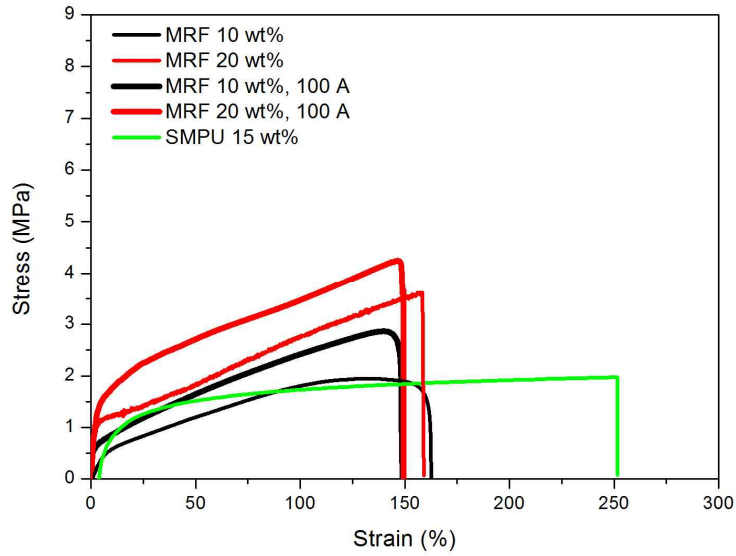
자기장 인가 시의 curve는 노이즈에 영향을 받은 것처럼 보이지만, 이런 현상이 일어나는 이유는 solenoid가 교류전류를 이용해서 자기장을 형성하기 때문이다.

Figure 4.8은 BM 웹의 strain에 따른 stress를 나타내고 있다. BM-3은 웹으로 제작이 불가능할 정도로 불안정했기 때문에 실험을 수행하지 못하였다. Strain-stress curve로 확인한 BM 웹의 물성은 MRF 안의 오일이 웹의 구조에 상당히 영향을 끼쳤기 때문에 전체적으로 BF에 비해서 상당히 낮게 나타났다. 하지만 전자기장이 인가되었을 때, 오일이 liquid carrier의 역할을 수행함으로써  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 움직일 수 있는 환경을 만들어주기 때문에 물성의 증가 경향이 BF보다 훨씬 뚜렷한 것을 확인할 수 있다.

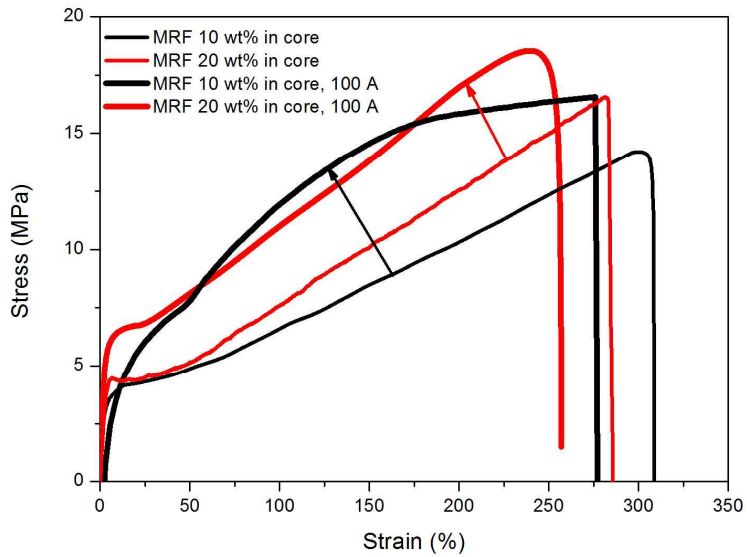
Figure 4.9은 CS 웹의 strain에 따른 stress를 보여주고 있다. CS 웹은 BF나 BM 웹에 비해서 약간 낮은 strain을 가지지만 더 높은 stress를 보여주고 있다. Core 물질로 MRF가 10 wt% 들어있는 BM-1을 사용한 웹이 MRF가 20 wt% 들어있는 BM-2를 사용한 웹보다 더 높은 strain을 보였지만, critical stress는 오히려 소량 감소하는 것을 확인할 수 있다. CS 웹에 전자기장을 인가하면 stress는 눈에 띄게 대폭 증가하지만, strain은 소량 감소하는 것을 확인할 수 있다.



**Figure 4.7 Strain-stress curves of BF.**



**Figure 4.8 Strain-stress curves of BM.**



**Figure 4.9 Strain-stress curves of CS.**

## 5. Conclusions

본 실험에서는 Oil-based인 MRF를 core물질로 EFH-1, shape memory polymer인 SMPU를 sheath 물질로 이용하여 동축 전기방사를 수행하였다. 그 결과, core의 특성인 자기장에 대한 반응성과, sheath의 특성인 열에 의한 shape memory recovery 성질을 가지는 이중 구조의 fiber로 이루어진 웹을 제작할 수 있었다.

MRF만을 core 물질로 사용하면 sheath의 SMPU와 섞여서 불안정한 구조의 fiber를 형성하는 문제가 있었고, SMPU안에  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 만을 혼합시켜 방사를 수행하면 liquid carrier의 부재와 domain의 무작위 배열 등에 의한 문제로 자기장에 충분히 반응하지 못하는 문제가 있었다.

이를 해결하기 위해서 미리 다른 농도의 SMPU와 oil based MRF를 충분히 혼합시킨 후 core 물질로 사용하였다. 이를 통해 자기장에 대하여 충분한 반응성을 보이면서 안정적인 이중 구조를 가지는 fiber를 제작하였다.

제작된 fiber에 대해, SEM을 이용하여 안정적으로 웹을 이루는 것을 확인하였고, TEM을 통해 안정적인 이중 구조를 형성하고 있는 것을 확인하였다. 그리고 Nanoindentation을 통해 자기장에 반응하여 물성이 향상되고, UTM을 이용한 tensile test 결과에서 제작된 fiber로 이루어진 웹이 자기장에 반응하여 그 물성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또, DMA를 이용하여 열에 의한 shape memory recovery test를 수행한 결과, 순수한 SMPU에 근접하는 shape recovery rate를 가지는 것을 확인하였다.

이렇게 제작된 core(MR)/sheath(SM)의 이중구조를 가지는 fiber는, 자기장에 즉각적으로 반응하는 성질과, 외부에서 공급되는

열에 의해서 반응하는 shape recovery property를 이용하여 bulletproof vest나 fire fighting garment, 또는 의료용으로서 cast 나 일상 생활용의 의복을 만드는 등 다양한 분야에 응용될 수 있을 것이라고 생각한다. 앞으로는 제작된 fiber에, CNT나 그래핀을 통한 물성 향상이나, Ag나 기타 물질을 이용하여 self-cleaning 특성을 부여하는 등의 다기능 지능형 섬유에 대한 연구가 수행되기를 기대한다.

## 6. References

- [1] Choi, S.-B., et al., Control and response characteristics of a magneto-rheological fluid damper for passenger vehicles. Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, 2000. 3985: p. 438–443.
- [2] Kamath, G.M., N.M. Wereley, and M.R. Jolly, Characterization of magnetorheological helicopter lag dampers. Journal of the American Helicopter Society, 1999. 44(3): p. 234–248.
- [3] Sahin, H., et al., Full-scale magnetorheological fluid dampers for heavy vehicle rollover. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2007. 18(12): p. 1161–1167.
- [4] Liu, B., et al., Development of an MR-brake-based haptic device. Smart Materials and Structures, 2006. 15(6): p. 1960–1966.
- [5] Duan, Y.F., Y.Q. Ni, and J.M. Ko, Cable vibration Control using magnetorheological dampers. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2006. 17(4): p. 321–325.
- [6] Wang, D.H., H.X. Ai, and W.H. Liao, A magnetorheological valve with both annular and radial fluid flow resistance gaps. Smart Materials and

Structures, 2009. 18(11).

- [7] Li, W.H. and H. Du, Development of an ankle physiotherapy device using an MR damper. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2005. 25(3–4): p. 205–213.
- [8] Mattila, J., H. Kankaanpaa, and E. Ilus, Estimation of recent sediment accumulation rates in the Baltic Sea using artificial radionuclides Cs-137 and Pu-239, Pu-240 as time markers. *Boreal Environment Research*, 2006. 11(2): p. 95–107.
- [9] Schmidt, A.M., Electromagnetic activation of shape memory polymer networks containing magnetic nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006. 27(14): p. 1168–1172.
- [10] Lendlein, A., et al., Light-induced shape-memory polymers. *Nature*, 2005. 434(7035): p. 879–882.
- [11] Scott, T.F., et al., Photoinduced plasticity in cross-linked polymers. *Science*, 2005. 308(5728): p. 1615–1617.
- [12] Behl, M. and A. Lendlein, Shape-memory polymers. *Materials Today*, 2007. 10(4): p. 20–28.
- [13] Liu, C., H. Qin, and P.T. Mather, Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials*



Chemistry, 2007. 17(16): p. 1543–1558.

- [14] Aneja, A. and G.L. Wilkes, Exploring macro- and microlevel connectivity of the urea phase in slabstock flexible polyurethane foam formulations using lithium chloride as a probe. *Polymer*, 2002. 43(20): p. 5551–5561.
- [15] Liang, C., C.A. Rogers, and E. Malafeew, Investigation of shape memory polymers and their hybrid composites (Reprinted from Proceedings of the Second Joint Japan/US Conference on Adaptive Structures, Nov, pg 789–802). *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1997. 8(4): p. 380–386.
- [16] Lendlein, A. and S. Kelch, Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie–International Edition*, 2002. 41(12): p. 2034–2057.
- [17] Popplewell, J. and R.E. Rosensweig, Magnetorheological fluid composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1996. 29(9): p. 2297–2303.
- [18] Cho, J.W., et al., Improved mechanical properties of shape-memory polyurethane block copolymers through the control of the soft-segment arrangement. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. 93(5): p. 2410–2415.
- [19] Takahashi, T., N. Hayashi, and S. Hayashi, Structure and

- properties of shape-memory polyurethane block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. 60(7): p. 1061–1069.
- [20] Yeh, F., et al., In-situ studies of structure development during deformation of a segmented poly(urethane-urea) elastomer. *Macromolecules*, 2003. 36(6): p. 1940–1954.
- [21] Lee, B.S., et al., Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect. *Macromolecules*, 2001. 34(18): p. 6431–6437.
- [22] Li, X. and B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization*, 2002. 48(1): p. 11–36.

## ENGLISH ABSTRACT

In this study, through coaxial electrospinning, we prepared core/sheath structured multi-functional web, which shows magnetorheological(MR) and shape memory(SM) effect. We use MR material which improves its mechanical properties under the magnetic field as core material, and SM material that shows shape recovery property by heat as sheath material.

The core materials were prepared by dispersion of oil-based magnetorheological fluid(MRF), especially EFH-1, in various concentration of SMPU solution whose solvent is mixture of N, N-dimethylformamide(DMF) and tetrahydrofuran(THF). Although THF shows higher melting performance about PU than DMF, its volatility during electrospinning process is lower than DMF. To solve this problem, we use mixture of THF and DMF as solvent. Sheath materials were just made by dissolving PU in mixture solvent of DMF and THF.

In core part, 14 wt% MRF in 15 wt% PU solution is suitable for electrospinning. In sheath part, the weight ratio of the solution was DMF:THF = 5:5 or 6:4. These ratios were identical to the optimized for electrospinning. The concentration of PU solution suitable for electrospinning was from 14 wt% to 22 wt%. The most suitable ratio of solution is 17 wt%.

Through scanning electron microscope(SEM) and transmission electron microscope(TEM), we can observe stable core/sheath structure of fiber and web. From the dynamic mechanical analyzer(DMA) result about shape recovery by heat test, we can observe shape recovery property of sheath material. Test by universal testing machine(UTM)

and atomic force microscope(AFM) with electromagnet shows MR effect of core material.

**Keywords : shape memory polyurethane(SMPU), magnetorheological fluid(MRF), coaxial electrospinning.**

**Student Number : 2011-20674**